

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-316871

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/49  
H01L 41/09  
H01L 41/187

(21)Application number : 2002-011634

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.2002

(72)Inventor : TANAKA TOMOYA

KIMURA MASANORI  
TAKAGI HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 2001042530 Priority date : 19.02.2001 Priority country : JP

## (54) PIEZOELECTRIC CERAMICS COMPOSITION AND PIEZOELECTRIC ELEMENT USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a piezoelectric ceramics composition which has high strength without undergoing deterioration in electric characteristics, and to provide a piezoelectric element which can sufficiently deal with high frequencies even when thinned.

**SOLUTION:** The piezoelectric ceramics composition is obtained by allowing a composite oxide having a Perovskite structure as the main component and SiO<sub>2</sub> as an assistant component to enter into a solid solution with each other, and is provided with the compositional ratios in the formula of Pba {(Mn<sub>2d-1</sub> Nb<sub>d</sub> Sb<sub>2-3d</sub>)x Zr<sub>y</sub> Ti<sub>z</sub>} O<sub>3+b</sub>SiO<sub>2</sub> (wherein, (a) is 0.95 to 0.985; (x) is 0.04 to 0.18; (y) is 0.36 to 0.52; (d) is 0.55 to 0.65; and (b) is 0.01 to 0.05).

Pba {(Mn<sub>2d-1</sub> Nb<sub>d</sub> Sb<sub>2-3d</sub>)x Zr<sub>y</sub> Ti<sub>z</sub>} O<sub>3+b</sub>SiO<sub>2</sub>

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-316871

(P2002-316871A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 C 0 4 B 35/49  
 H 0 1 L 41/09  
 41/187

識別記号

F I  
 C 0 4 B 35/49  
 H 0 1 L 41/18  
 41/08

G 4 G 0 3 1  
 1 0 1 D  
 C

†-73-1\*(参考)

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L. (全10頁)

(21)出願番号 特願2002-11634(P2002-11634)  
 (22)出願日 平成14年1月21日(2002.1.21)  
 (31)優先権主張番号 特願2001-42530(P2001-42530)  
 (32)優先日 平成13年2月19日(2001.2.19)  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006231  
 株式会社村田製作所  
 京都府長岡京市天神二丁目26番10号  
 (72)発明者 田中 知也  
 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
 会社村田製作所内  
 (72)発明者 木村 雅典  
 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
 会社村田製作所内  
 (74)代理人 100080034  
 弁理士 原 勝三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物およびこれを用いた圧電素子

(57)【要約】

【課題】 電気特性を低下させることなく高い強度を有する圧電磁器組成物および薄肉化しても高周波化に十分対応できる圧電素子を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる圧電磁器組成物は、主成\*

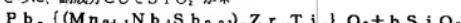
P b<sub>a</sub> {(Mn<sub>2d-1</sub>Nb<sub>d</sub>Sb<sub>2-3d</sub>)<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>} O<sub>3</sub>+bSiO<sub>2</sub>  
 (ただし、aが0.95~0.985、xが0.04~0.65、bが0.01~0.05にある)。  
 0.18、yが0.36~0.52、dが0.55~

\* 分としてペロブスカイト構造を有する複合酸化物と副成分としてSiO<sub>2</sub>とを互いに固溶してなり、次式の組成比を備えたものである。

【化6】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $A BO_3$ で表されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物を主成分として含んでいる圧電磁器組成物において、さらに、副成分として $SiO_2$ が\*



(ただし、上記aが0.95～0.985の範囲内にあり、xが0.04～0.18の範囲内にあり、yが0.36～0.52の範囲内にあり、dが0.55～0.65の範囲内にあり、zが0.44～0.52の範囲内にあり、bが0.01～0.05の範囲内にある)で表される固溶体となっていることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】請求項1に記載の圧電磁器組成物を用いてなることを特徴とする圧電素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電性の圧電磁器に有用な圧電磁器組成物、およびこれを用いた圧電素子に関するものであり、特に、圧電共振子、圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電フィルタ、圧電発振子等に特に有用な圧電素子と、これに好適に用いられる圧電磁器組成物に関するものである。

## 【0002】

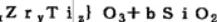
【従来の技術】圧電素子は、電気振動を機械振動に変換する作用をもつ素子であり、または機械振動を電気振動に変換する作用をもつ素子である。この圧電素子の具体的な用途としては、圧電振動子、圧電共振子、圧電フィルタ、および圧電発振子などが挙げられる。従来から、上記圧電素子用の材料としては、圧電磁器(圧電体磁器、圧電セラミックス)が広く用いられている。この圧電磁器としては、一般式 $A BO_3$ で示されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物が非常に好適に用いられている。

【0003】たとえば、以前、本出願人によってペロブスカイト構造を有する圧電磁器用の組成物が提案されている(特公昭51-111798号公報)。この組成物は、特定の組成範囲にある $Pb \{ (Mn, Nb, Sb) Zr, Ti \}_x$ 系の三成分系磁器組成物となっている。このような磁器組成物では、機械的品質係数 $Q_m$ を高いものにすることができるため、機械振動に伴う弾性損失を低減することができる。

【0004】ところで近年、上記圧電素子の技術分野では、高周波化に対応するために、圧電素子そのものの薄肉化が進んでいる。薄肉化した場合には、高周波の機械振動においても圧電素子が破壊されないように、十分な機械的強度が必要となる。通常、圧電素子用の圧電磁器では、薄肉化した場合でも少なくとも140MPa以上の抗折強度が必要とされる。したがって、圧電磁器組成物としては、薄肉化に際しての高周波振動に耐え得る高強度の材料の需要が拡大している。

\*含まれており、これら主成分と副成分とが互いに固溶してなり、次式

## 【化1】



【0005】また、上述したように圧電素子は種々の目的で使用されるので、圧電素子用の材料である上記圧電磁器に対しても使用目的に応じて種々の特性が要求される。たとえば、圧電フィルタを例に挙げると、この圧電

10 フィルタは、いろいろな周波数成分を備えた入力信号の中から、特定周波数帯の信号のみを出力する機能を有する。そのため、圧電磁器に対しては、高い電気機械結合係数( $K_{11}$ )だけでなく、高い信頼性を確保するため、温度特性として、平坦な周波数の温度係数が要求される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記組成物も含めた従来の圧電磁器組成物においては、十分な強度を確保することが困難となっている。十分な強度が得られないこと、加工中の圧電素子中間体や、加工後の圧電素子に対して衝撃が加わると容易に破壊することになり、圧電素子製造における歩留りの低下や、圧電素子そのものの信頼性の低下といった問題点が生じることになる。

【0007】たとえば前記組成物では、圧電素子を製造した場合、その抗折強度は概ね110～130MPa程度の範囲内と、実質的に120MPa近傍の強度しか実現できない。そのため、薄肉化した圧電素子を製造することが困難である。

【0008】さらに、圧電素子においては、薄肉化した30 階段の強度だけでなく、使用目的に応じた特性も確保されなければならない。特に、前記圧電共振子、圧電振動子、圧電フィルタ、および圧電発振子では、圧電フィルタを例に挙げたように、強度とともに、高い電気機械結合係数 $K_{11}$ 、および周波数の温度特性などといった電気特性も実現されなければならない。

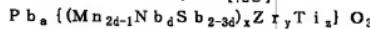
【0009】しかしながら、圧電磁器組成物として好ましく用いられるペロブスカイト構造の材料では、上記強度と電気特性との双方を実現し得るような材料はほとんど知られていないかった。

【0010】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、薄肉化した状態でも高周波振動に耐え得る強度を実現し得るとともに、優れた電気特性も発揮し得る圧電磁器組成物、特に150MPa以上の抗折強度を実現し得る圧電磁器組成物と、これを用いて得られ、高周波化に十分対応できる高品質の圧電素子とを提供することにある。

## 【0011】

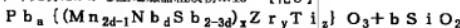
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解消するために鋭意検討した結果、圧電磁器組成物50 の主成分として用いられる、一般式 $A BO_3$ で表される

ペロブスカイト構造を有する複合酸化物において、該複合酸化物が次式



【0013】に示す組成系を示し、さらに、副成分として  $\text{SiO}_2$  が含まれており、かつ、これら主成分と副成分とが互いに固溶してなる構成であれば、 $\text{Pb}$  量と  $\text{SiO}_2$  量を最適な範囲にすることで、得られる薄内化圧電素子の強度および圧電特性をともに向上させ得ることを見出しており、本発明を完成させるに至った。

【0014】すなわち、本発明にかかる圧電磁器組成物※10



【0016】(ただし、上記 a が 0.95 ~ 0.985 の範囲内にあり、x が 0.04 ~ 0.18 の範囲内にあり、y が 0.36 ~ 0.52 の範囲内にあり、z が 0.44 ~ 0.52 の範囲内にあり、d が 0.55 ~ 0.65 の範囲内にあり、b が 0.01 ~ 0.05 の範囲内にある) で表される固溶体となっていることを特徴としている。

【0017】上記構成によれば、上記一般式  $\text{ABO}_3$  で表される主成分の複合酸化物における第1元素の量が小さくなっているため、複合酸化物の構造中において、A の位置(以下、適宜 A サイトと称する)に確実に第1元素が配置されていることになる。それゆえ、複合酸化物の粒界に未反応の第1元素が折出して存在することが回遊される。その結果、得られる圧電素子において、電気特性を低下させることなく強度を向上させることができる。

【0018】具体的には、ペロブスカイト構造は、 $\text{AO}_3$  の3次元構造の隙間に B が入り込んだものと見なすことができる。そのため、 $\text{AO}_3$  において A サイトの原子を中心に見れば、単純立方格子にすぎないため、容易に歪む。それゆえ圧電素子用の材料、すなわち圧電磁器組成物の主成分としては好適なものである。

【0019】上記ペロブスカイト構造を有する複合化合物は、出発素材として、第1元素および第2元素群の酸化物を用い、これらを調合して所定の条件で焼成することによって得ることができる。なお、上記第1元素は  $\text{Pb}$  であるとともに、上記第2元素群は  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Nb}$ 、および  $\text{Sb}$  からなっている。

【0020】ここで、A サイトに入る第1元素が完全に反応せず、複合酸化物の粒界に未反応の状態で折出すると、強度特に抗折強度が低下することが本発明者らによって独自に見出された。それゆえ、粒界に未反応の第1元素が折出すことを抑制すべく、第1元素のモル量が第2元素群の総モルに対して、0.95 ~ 0.985 の範囲内となっている。

【0021】したがって、本発明にかかる圧電磁器組成物の製造方法においては、複合酸化物の出発素材(原

\* 【0012】

\* 【化2】

\* 【化3】

※は、上記の課題を解決するために、一般式  $\text{ABO}_3$  で表されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物を主成分として含んでいる圧電磁器組成物において、さらに、副成分として  $\text{SiO}_2$  が含まれており、これら主成分と副成分とが互いに固溶してなり、次式

\* 【0015】

\* 【化3】

料)となる、上記第1元素および第2元素群の酸化物を調合する際に、第1元素のモル量が第2元素群の総モル量よりも小さくなるように、各酸化物の配合量を決定するようになっている。

【0022】上記複合酸化物においては、化学量論的の組成の組成比は、一般式  $\text{ABO}_3$  から明らかなように、理論上、 $A : B = 1 : 1$  となる。ここで、本発明においては、第1元素のモル量が第2元素群の総モル量よりも小さくなっているので、上記複合酸化物に含まれる、第2元素群に対する第1元素のモル分率は、化学量論的なモル分率(化学量論とする)より小さな未満となっている。

【0023】このように、第1元素のモル分率が 0.95 ~ 0.985 の範囲内であれば、第1元素の組成が化学量論よりも小さな未満となるので、粒界に未反応の第1元素が折出しがちとなることがより一層抑制される。それゆえ、圧電素子の抗折強度を 140 MPa 以上とすることができるとともに、電気機械結合係数  $K_{11}$  も十分な値を確保することができる。

【0024】具体的には、第1元素のモル分率が 0.95 未満となると、A サイトに入る第1元素の量が少な過ぎるため、後述する各実施例の結果に示すように、圧電素子の電気機械結合係数  $K_{11}$  が低下するため好ましくない。一方、0.985 を超えると、粒界に未反応の第1元素が折出し易くなり、後述する実施例の結果に示すように、圧電素子の抗折強度が低下するため好ましくない。

【0025】また、本発明においては、上記サブ元素(群)のうち、2-1元素群すなわち  $\text{Mn}$ ,  $\text{Nb}$ 、および  $\text{Sb}$  の総モル分率は 0.04 ~ 0.18 の範囲内であることが必要である。 $\text{Mn}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Sb}$  の総モル分率が 0.04 未満となると、0.18 を超えて、後述する各実施例の結果に示すように、圧電素子の電気機械結合係数  $K_{11}$  が低下するため好ましくない。

【0026】さらに、上記 2-1 元素群に含まれる  $\text{Mn}$ ,  $\text{Nb}$  および  $\text{Sb}$  の組成比としては、 $\text{Mn} : \text{Nb} : \text{Sb} = 2d - 1 : d : 2 - 3d$  (ただし、 $0.55 \leq d \leq 0.65$ ) の関係が成立することが必要である。

【0027】 $d$ が0.55未満または0.65を超えると、後述する実施例の結果に示すように、圧電素子の電気機械結合係数 $K_{11}$ が低下するため好ましくない。

【0028】また、本発明においては、上記サブ元素(群)のうち、2-2元素すなわち $Zr$ のモル分率が0.36~0.52の範囲内であることが必要である。

【0029】 $Zr$ のモル分率が0.36未満となつても0.52を超えて、後述する各実施例の結果に示すように、圧電素子の電気機械結合係数 $K_{11}$ が低下するため好ましくない。

【0030】なお、上記サブ元素群のうち、2-3元素すなわち $Ti$ の配合量つまりモル分率については、第2元素群の各モル分率の合計である総モル分率が1になるよう設定されればよい。具体的には、2-1元素群のモル分率を $x$ とし、2-2元素のモル分率を $y$ とし、2-3元素のモル分率を $z$ とし、第2元素群の総モル分率を $M$ とすると、

$$x + y + z = M = 1$$

0.04(モル分率)  $\leq x \leq 0.18$ (モル分率)

0.36(モル分率)  $\leq y \leq 0.52$ (モル分率)

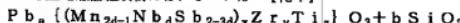
の関係が成立する。したがって、上記 $Ti$ のモル分率における最大の範囲は、0.30~0.60の範囲内([0.30(モル分率)  $\leq z \leq 0.60$ (モル分率)])となる。

【0031】しかしながら、 $Ti$ のモル分率としては、後述する各実施例の結果に示すように、0.44~0.52の範囲内([0.44(モル分率)  $\leq z \leq 0.52$ (モル分率)])であることが特に好ましい。

【0032】 $Ti$ のモル分率が0.44未満となつても0.52を超えて、圧電素子の電気機械結合係数 $K_{11}$ が低下する。第2元素群に含まれる各サブ元素(群)のモル分率が上記範囲内であれば、優れた物性の圧電素子を得ることが可能である。それゆえ、圧電素子の抗折強度のみならず電気機械結合係数 $K_{11}$ も向上する。

【0033】これに対して、各サブ元素(群)のモル分率が、上記範囲を外れると、圧電素子の電気機械結合係数 $K_{11}$ が低下するため、圧電素子を圧電フィルタとして用いる場合に必要な特性を得られなくなるため好ましくない。

【0034】本発明にかかる圧電磁器組成物において



【0040】で表される固溶体となっている。ただし、 $a$ 、 $b$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および $d$ には次の関係が成立している。

【0041】

0.95(モル分率)  $\leq a \leq 0.985$ (モル分率)

0.01(wt%)  $\leq b \leq 0.05$ (wt%)

0.04(モル分率)  $\leq x \leq 0.18$ (モル分率)

0.36(モル分率)  $\leq y \leq 0.52$ (モル分率)

0.44(モル分率)  $\leq z \leq 0.52$ (モル分率)

\*は、上記 $Si$ 化合物の含有量は、主成分である上記複合酸化物100重量%に対して、 $SiO_2$ に換算して0.01重量%~0.05重量%の範囲内にあることが必要である。 $Si$ 化合物の含有量が上記範囲内にあれば、圧電素子の抗折強度として、150MPa以上を実現することができる可能になるので、各種電気特性の安定した高強度の圧電素子を得ることができる。

【0035】これに対して、 $Si$ 化合物の含有量が0.01重量%未満であれば、後述する実施例の結果に示すよ

うに、圧電素子の抗折強度が150MPa未満となるため、 $Si$ 化合物を副成分として加える意義が薄れる。一方、0.05重量%を超えると、圧電素子を形成するための焼結温度が高くなりすぎる。そのため、特に第1元素として $Pb$ を用いた場合、焼成中に $Pb$ が蒸発し易くなり、複合酸化物中の $Pb$ の組成が設計値から変化してしまう。そのため圧電素子の電気機械結合係数 $K_{11}$ が低下し、その他の特性も制御し難くなるため好ましくない。

【0036】さらに本発明にかかる圧電磁器組成物においては、副成分として $Al_2O_3$ が含まれていてもよい。すなわち、本発明にかかる圧電磁器組成物は、上記複合酸化物を主成分として含み、 $SiO_2$ を副成分として含み、これらを互いに固溶させた二成分系固溶体となっていることが好ましいが、さらに副成分として $Al_2O_3$ が含まれた三成分系固溶体となっていても構わない。

【0037】なお、 $Al_2O_3$ の含有量は、圧電磁器組成物の特性に支障を来さない範囲内であればよい。 $Al_2O_3$ の含有量の一例としては、たとえば0重量%~0.08重量%の範囲内が挙げられるが、これに特に限定されるものではない。但し、 $Al_2O_3$ の含有量が過剰になると、電気機械結合係数 $K_{11}$ が低下するなど圧電磁器組成物の特性に支障を來す場合があるので好ましくない。

【0038】以上より、本発明にかかる圧電磁器組成物は、主成分としてペロブスカイト構造を有する複合酸化物、副成分として $SiO_2$ を含んでおり、上記主成分と副成分とが互いに固溶しており、次式

【0039】

【化4】



つまり本発明では、主成分である上記複合酸化物の含有量を100重量%とすると、上記副成分である $SiO_2$ の含有量が0.01重量%~0.05重量%の範囲内となるような二成分系固溶体を形成している。

【0042】さらに、本発明では、上述したように、副成分として $Al_2O_3$ が含まれていてもよい。すなわち、本発明における圧電磁器組成物においては、副成分として $Al_2O_3$ が特性に支障のない範囲で添加され

て、三成分系固溶体となっていてもよい。

【0043】本発明にかかる圧電素子は、上述した圧電磁器組成物を用いてなることを特徴としている。具体的には、焼成によって上記圧電磁器組成物を得た上で、所定条件で分極化した上で、これに対して所定の電極パターンを形成することによって、本発明にかかる圧電素子を得ることができる。該圧電素子の一例は、図2に示すように、圧電素子本体1に対して、電極パターン2が形成された構成となっている。また、図中矢印で示すように、圧電素子の長手方向に沿って、該圧電素子は分極している。

【0044】上記構成によれば、薄肉化しても抗折強度を150MPa以上とすることが可能である。しかも、電気機械結合係数 $K_{11}$ を45%～55%の範囲内に制御できるとともに、共振周波数の温度係数を任意に変化させることもできる。その結果、圧電共振子、圧電アクチュエータ、圧電ブザー、圧電フィルタ、圧電発振子等として特に有用に用いることができる。

【0045】上記電極パターンは、圧電素子の用途に応じて適宜形成されるものであって、特定の電極やパターンに限定されるものではない。また、分極化する条件についても特に限定されるものではなく、從来公知の方法を用いることができる。

【0046】また、各種圧電素子に必要な電気機械結合係数 $K_{11}$ についても、圧電素子の用途によって異なるため、特に限定されるものではない。共振周波数の温度係数の変化についても圧電素子の用途に応じて適宜変化せるものであり、特に限定されるものではない。

【0047】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0048】(実施例1) 酸化鉛( $PbO_2$ )、酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )、炭酸マンガン( $MnCO_3$ )、酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )、酸化アンチモン( $Sb_2O_3$ )、酸化ケイ素( $SiO_2$ )、および酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )を準備し、これらを表1に示す最終組成となるように配合して配合粉末を得た。上記配合粉末をポールミルにより2～4時間湿式混合した後、脱水、乾燥し、さらに900～1000°Cで2時間仮焼した。

【0049】仮焼後に得られた配合粉末に過量のバインダーを加えた上で、ポールミルにより再度2～4時間

湿式混合・粉碎し、その後脱水することでプレス成形用粉末を得た。このプレス成形用粉末をブロック状にプレス成形した後、1150～1300°Cの温度において2～4時間大気中で焼成し、20mm×30mm×7mmの焼成体すなわち本発明にかかる圧電磁器組成物を得た。

【0050】得られた焼成体を厚みが6.7mmになるまで研磨した後、焼結体に電極パターンを形成した。さらに、この焼結体を油中で2.5kV/mm～3.5kV/mm、60°C～100°Cの条件にて分極させた。分極後の焼結体を150°C～240°Cで1時間エージングし、さらに6.7mm×30mm×0.260mmの短冊状にカットした上で、厚みが0.210mmになるまで研磨した後、さらに両面に電極パターンを形成した。

【0051】その後、焼結体を6.7mm×1.6mm×0.210mmのサイズに切り出して、本発明にかかる圧電素子(1)を得た。この圧電素子について、抗折強度、インピーダンスアナライザを用いた厚みすべり振動モードの電気特性(電気機械結合係数 $K_{11}$ )、および共振周波数の温度変化率(-20°C～80°Cの範囲内)を測定した。測定結果を表2に示す。

【0052】(実施例2) 前記複合酸化物において、Pbのモル分率が表1に示すような最終組成となるように酸化鉛の配合量を変化させた以外は、前記実施例1と同様にして、圧電素子(2)を得た。この圧電素子について、前記実施例1と同様に各種特性を測定した。測定結果を表2に示す。

【0053】(比較例1・2) 前記複合酸化物において、表1に示すように、Pbのモル分率が0.945または0.99となるように酸化鉛の配合量を変化させた以外は、前記実施例1と同様にして、比較圧電素子(1)・(2)を得た。これら圧電素子について、前記実施例1と同様に各種特性を測定した。測定結果を表2に示す。

【0054】(比較例3) 前記複合酸化物において、表1に示すように、Pbのモル分率が1となるように酸化鉛の配合量を変化させた以外は、前記実施例1と同様にして、比較圧電素子(3)を得た。この圧電素子について、前記実施例1と同様に各種特性を測定した。測定結果を表2に示す。

【0055】

【表1】

実施例	主成分：複合酸化物（単位：モル分率）					副成分（単位：wt%）	圧電素子	
	第1元素群							
	Pb (a)	Mn, Nb, Sb (x)	Zr (y)	Ti (z)	SiO <sub>2</sub> (b)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)		
1	0.95	0.10	0.40	0.60	0.02	0.007	圧電素子(1)	
2	0.985	0.10	0.40	0.60	0.02	0.007	圧電素子(2)	
比1	0.945	0.10	0.40	0.50	0.02	0.007	比較圧電素子(1)	
比2	0.99	0.10	0.40	0.50	0.02	0.007	比較圧電素子(2)	
比3	1.00	0.10	0.40	0.50	0.02	0.007	比較圧電素子(3)	

\* 第2元素群に含まれる各元素の組成比は、Mn : Nb : Sb = 0.30 : 0.65 : 0.05 (d = 0.650)

比 → 比較例

【0056】

\* \* 【表2】

圧電素子	抗折強度 (MPa)	電気機械結合係数 K <sub>15</sub> (%)	共振周波数の 温度変化率 f <sub>T</sub> -T <sub>C</sub> (ppm/°C)
圧電素子(1)	190	45	-90
圧電素子(2)	150	49	-65
比較圧電素子(1)	190	48	-95
比較圧電素子(2)	130	60	-40
比較圧電素子(3)	105	61	-30

【0057】表2の結果から明らかのように、比較圧電素子(3)では、抵抗強度が大幅に低下しているが、本発明にかかる圧電素子(1)・(2)では、少なくとも抗折強度については高い値を実現できることが分かる。また、本発明にかかる圧電素子(1)・(2)では、第1元素であるPbのモル分率が前述した範囲内となっているので、比較圧電素子(1)・(2)と比べると、抗折強度だけでなく、電気機械結合係数K<sub>15</sub>および共振周波数の温度変化率の双方ともに優れた値を示すことが分かる。

【0058】【実施例3～7】前記複合酸化物において、第2元素群に含まれる各サブ元素群のモル分率が表3に示すような最終組成となるように、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、炭酸マンガン(MnCO<sub>3</sub>)、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、および酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の配合量を変化させた以

外は、前記実施例1と同様にして、圧電素子(3)～(7)を得た。これら圧電素子について、前記実施例1と同様に各種特性を測定した。測定結果を表4に示す。

【0059】【比較例4～10】前記複合酸化物において、第2元素群に含まれる各サブ元素群のモル分率が表3に示すような最終組成となるように、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、炭酸マンガン(MnCO<sub>3</sub>)、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、および酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の配合量を変化させた以外は、前記実施例1と同様にして、比較圧電素子(4)～(10)を得た。これら比較圧電素子について、前記実施例1と同様に各種特性を測定した。測定結果を表4に示す。

【0060】

【表3】

実施例	主成分：複合酸化物（単位：モル分率）					副成分（単位：wt%）		圧電素子	
	第1元素群		第2元素群			SiO <sub>2</sub> (b)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)		
	Pb (a)	2-1元素群 Mn, Nb, Sb (x)	Zr (y)	Ti (z)					
3	0.975	0.04	0.52	0.44	0.02	0.007		圧電素子(3)	
4	0.975	0.18	0.38	0.44	0.02	0.007		圧電素子(4)	
5	0.975	0.18	0.36	0.46	0.02	0.007		圧電素子(5)	
6	0.975	0.04	0.44	0.52	0.02	0.007		圧電素子(6)	
7	0.975	0.12	0.36	0.52	0.02	0.007		圧電素子(7)	
比4	0.975	0.03	0.52	0.45	0.02	0.007		比較圧電素子(4)	
比5	0.975	0.19	0.36	0.45	0.02	0.007		比較圧電素子(5)	
比6	0.975	0.13	0.35	0.52	0.02	0.007		比較圧電素子(6)	
比7	0.975	0.18	0.39	0.43	0.02	0.007		比較圧電素子(7)	
比8	0.975	0.03	0.53	0.44	0.02	0.007		比較圧電素子(8)	
比9	0.975	0.04	0.43	0.53	0.02	0.007		比較圧電素子(9)	
比10	0.975	0.12	0.35	0.53	0.02	0.007		比較圧電素子(10)	

※第2元素群に含まれる各元素の組成比は、Mn : Nb : Sb = 0.30 : 0.65 : 0.05 (d = 0.650)

比 → 比較例

[0061]

\* \* 【表4】

圧電素子	抗折強度 (MPa)	電気機械結合係数 $K_{118}$ (%)	共振周波数の 温度変化率 $f_r - T_C$ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$ )
圧電素子(3)	160	4.5	-110
圧電素子(4)	170	4.5	-50
圧電素子(5)	170	4.6	-10
圧電素子(6)	160	4.5	-100
圧電素子(7)	160	4.5	-90
比較圧電素子(4)	160	4.3	-140
比較圧電素子(5)	160	4.3	10
比較圧電素子(6)	160	4.2	-100
比較圧電素子(7)	160	3.8	-120
比較圧電素子(8)	160	4.2	-150
比較圧電素子(9)	160	4.3	-110
比較圧電素子(10)	160	4.2	-110

[0062] 表4の結果から明らかなように、本発明にかかる圧電素子(3)～(7)では、第2元素群に含まれる各サブ元素(群)のモル分率が前述した範囲内であるので、比較圧電素子(4)～(10)と比べると、抗折強度だけでなく、電気機械結合係数 $K_{118}$ も高い値を示すことが分かる。

[0063] [実施例8・9] 前記複合酸化物において、第2元素群に含まれるMn, Nb, およびSbの最終組成を変化させるために、表5に示すようにdの数値を変化させた以外は、前記実施例1と同様にして、圧電素子(8)・(9)を得た。これら圧電素子について、

前記実施例1と同様に各種特性を測定した。測定結果を表6に示す。

[0064] [比較例11・12] 前記複合酸化物において、第2元素群に含まれるMn, Nb, およびSbの最終組成を変化させるために、表5に示すようにdの数値を変化させた以外は、前記実施例1と同様にして、比較圧電素子(11)・(12)を得た。これら比較圧電素子について、前記実施例1と同様に各種特性を測定した。測定結果を表6に示す。

[0065]

【表5】

実施例	主成分：複合酸化物（単位：モル分率）							副成分（単位：wt%）		圧電素子	
	P b (a)	第2元素群						S i O <sub>2</sub> (b)	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)		
		2-1元素群		2-2元素群		2-3元素群					
8	0.975	0.55	0.10	0.55	0.35	0.40	0.50	0.02	0.007	圧電素子(8)	
9	0.975	0.65	0.30	0.65	0.05	0.40	0.50	0.02	0.007	圧電素子(9)	
比11	0.975	0.54	0.08	0.64	0.38	0.40	0.50	0.02	0.007	比較圧電素子(11)	
比12	0.975	0.66	0.32	0.66	0.02	0.40	0.50	0.02	0.007	比較圧電素子(12)	

※比 → 比較例

【0066】

\* \* 【表6】

圧電素子	抗折強度 (MPa)	電気機械結合係数 K <sub>10</sub> (%)	共振周波数の 温度変化率 f <sub>r</sub> -T <sub>C</sub> (ppm/°C)
圧電素子(8)	150	45	-50
圧電素子(9)	180	45	-80
比較圧電素子(11)	150	40	-20
比較圧電素子(12)	180	38	-90

【0067】表6の結果から明らかなように、本発明にかかる圧電素子(8)・(9)では、第2元素群に含まれる各サブ元素群のモル分率が前述した範囲内であるので、比較圧電素子(11)・(12)と比べると、抗折強度だけでなく、電気機械結合係数K<sub>10</sub>も高い値を示すことが分かる。

【0068】【実施例10～12】前記複合酸化物において、表7に示すような含有量となるように、副成分となる酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)および酸化アルミニウム(A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>)の配合量を変化させた以外は、前記実施例1と同様にして、本発明にかかる圧電素子(10)～※30

【表7】

実施例	主成分：複合酸化物（単位：モル分率）							副成分（単位：wt%）		圧電素子	
	P b (a)	第2元素群						S i O <sub>2</sub> (b)	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)		
		Mn, N b, S b (x)	Z r (y)	T i (z)							
10	0.975	0.10	0.40	0.50	0.01	0.007	圧電素子(10)				
11	0.975	0.10	0.40	0.50	0.05	0.007	圧電素子(11)				
12	0.975	0.10	0.40	0.50	0.02	0.08	圧電素子(12)				
比13	0.975	0.10	0.40	0.50	0.005	0.007	比較圧電素子(13)				
比14	0.975	0.10	0.40	0.50	0.06	0.007	比較圧電素子(14)				
比15	0.975	0.10	0.40	0.50	0.09	0.007	比較圧電素子(15)				
比16	0.975	0.10	0.40	0.50	0.12	0.007	比較圧電素子(16)				
比17	0.975	0.10	0.40	0.50	0.02	0.000	比較圧電素子(17)				
比18	0.975	0.10	0.40	0.50	0.02	0.09	比較圧電素子(18)				

※第2元素群に含まれる各元素の組成比は、M n : N b : S b = 0.30 : 0.65 : 0.05 (d = 0.650)

比 → 比較例

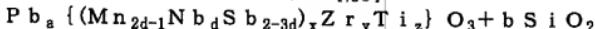
【0071】

【表8】

圧電素子	抗折強度 (MPa)	電気機械結合係数 $K_{15}$ (%)	共振周波数の 温度変化率 $f_r - T_C$ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$ )	備考
圧電素子 (10)	160	48	-70	
圧電素子 (11)	200	45	-80	
圧電素子 (12)	170	45	-80	
比較圧電素子 (13)	120	48	-70	
比較圧電素子 (14)	205	43	-80	
比較圧電素子 (15)	220	42	-85	
比較圧電素子 (16)	225	40	-85	焼結性難
比較圧電素子 (17)	160	46	-70	
比較圧電素子 (18)	175	43	-85	

【0072】表8から明らかなように、本発明にかかる圧電素子(10)～(12)では、副成分の含有量が前述した範囲内であるので、比較圧電素子(13)～(18)に比べて、抗折強度だけでなく、電気機械結合係数 $K_{15}$ も高い値を示すことが分かる。

【0073】\*



【0075】(ただし、上記aが0.95～0.985の範囲内にあり、xが0.04～0.18の範囲内にあり、yが0.36～0.52の範囲内にあり、dが0.55～0.65の範囲内にあり、bが0.01～0.05の範囲内にある)で表される固溶体として表現される。

【0076】さらに、本発明にかかる圧電素子は、上記圧電磁器組成物を用いてなる構成である。それゆえ、薄肉化しても抗折強度を150MPa以上とすることが可能であり、かつ電気機械結合係数 $K_{15}$ を45%～55%の範囲内に制御でき、共振周波数の温度係数も任意に変化させることも可能となる。

【0077】その結果、上記構成は、圧電共振子、圧電※

\*【発明の効果】以上のように、本発明にかかる圧電磁器組成物は、主成分としてペロブスカイト構造を有する複合酸化物を、副成分として $\text{SiO}_2$ を含んでおり、上記主成分と副成分とが互いに固溶してなり、次式

【0074】

【化5】

※アクチュエータ、圧電ブザー、圧電フィルタ、圧電発振子等として特に有用に用いることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

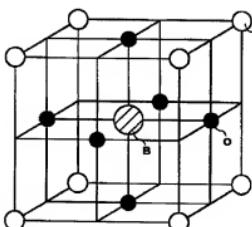
【図1】本発明にかかる圧電磁器組成物において、主成分として含まれる複合酸化物がとるペロブスカイト構造を示す説明図である。

【図2】本発明にかかる圧電素子の一例を示す概略斜視図である。

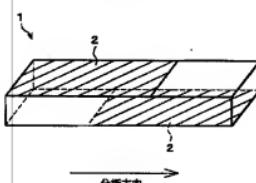
【符号の説明】

- 1 圧電素子本体
- 2 電極パターン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高木 齊  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

F ターム(参考) 4G031 AA11 AA12 AA14 AA19 AA30  
AA32 AA34 BA10 CA01